

http://pmse.scu.edu.cn

## 不同微观构型低分子量聚异戊二烯的合成及性能

严志轩<sup>1,2</sup>, 张孝娟<sup>1,2,3</sup>, 瞿金磊<sup>1</sup>, 高用亮<sup>4</sup>, 刘吉文<sup>2</sup>, 孙立水<sup>1</sup>, 何丽霞<sup>1</sup>

(1. 青岛科技大学 高性能聚合物及成型技术教育部工程研究中心, 山东 青岛 266042; 2. 青岛科技大学 高分子科学与工程学院, 山东 青岛 266042; 3. 黄河三角洲京博化工研究院有限公司 山东 滨州 256500; 4. 陆军某军代室, 山东 青岛 266042)

**摘要:** 采用阴离子聚合反应制备了不同微观构型的低分子量聚异戊二烯(LIR), 研究了聚合反应温度、结构调节剂对聚异戊二烯微观构型的影响。应用红外光谱和核磁共振波谱分析产物结构, 结果表明, 反应温度越低、四氢呋喃(THF)用量越多, LIR分子链中3,4-结构含量越高, 其中THF对聚异戊二烯微观构型的影响尤为显著。差示扫描量热分析和热重分析的结果表明, 随着3,4-结构含量的提高, LIR的玻璃化转变温度和热分解温度随之升高。将上述LIR应用到炭黑补强的天然橡胶(NR)配方中, 考察了LIR的微观构型对硫化胶性能的影响。结果表明, 与芳烃油相比, 填充LIR可改善硫化胶的拉伸性能和动态力学性能, 其中高3,4-结构的LIR对改善复合材料的抗湿滑性能有利, 高顺1,4-结构的LIR对改善复合材料的滚动阻力有利。

**关键词:** 液体聚异戊二烯; 微观构型; 增塑剂; 天然橡胶

**中图分类号:**

**文献标识码:** A

**文章编号:** 1000-7555(2022)09-000

增塑体系在橡胶加工过程中至关重要。增塑剂能显著改善橡胶的混炼工艺, 降低橡胶分子链之间的相互作用力, 促进各种配合剂的均匀分散, 同时一定程度上能够降低橡胶制品的生产成本<sup>[1-3]</sup>。对于传统的增塑剂如芳烃油、环烷油、石蜡油而言, 存在易挥发、污染环境等缺点, 并且这些小分子油类增塑剂易迁移或被溶剂抽出, 导致制品尺寸收缩, 影响橡胶制品性能<sup>[4,5]</sup>。加之欧盟REACH法规<sup>[6]</sup>中明确规定, 进口到欧盟的橡胶制品中禁止含有多环芳烃类物质, 因此, 近年来环保橡胶增塑剂越来越受到市场的青睐。据德国市场调研公司Ceresana预测表明<sup>[7]</sup>, 在2024年增塑剂的用量将有望达到975万吨。

低分子量的高顺式聚异戊二烯被称为液体聚异戊二烯(LIR)作为反应型增塑剂填充在橡胶中时, 不仅起到增塑的作用, 还能与橡胶基体发生共交联, 具有改善加工性能, 提升体系交联程度等优点<sup>[8,9]</sup>。因此反应型增塑剂具有较好的市场前景, 是传统增塑剂的优良替代品。

高分子量的3,4-结构的异戊橡胶(IR)因3,4-结

构单元具有较大体积的异丙烯侧基, 使其复合物具有较好的抓地性, 与丁苯橡胶并用应用于“绿色轮胎”行业时, 既起到高抗湿滑性, 又能降低丁苯橡胶的生热。

目前聚异戊二烯的合成研究多集中于对催化体系的研究, 旨在提高IR的cis-1,4结构含量<sup>[10-12]</sup>, 而不同微观构型的低分子量LIR的制备及应用性能研究鲜有报道。

本文一方面从聚合的角度出发, 研究了聚合反应温度以及结构调节剂THF的用量对产物微观结构的影响, 总结了影响LIR中微观结构含量的反应规律; 另一方面将制备的不同微观构型的LIR应用到天然橡胶(NR)配方体系, 重点分析了LIR中3,4-结构对NR硫化胶性能的影响。

## 1 实验部分

### 1.1 试剂与仪器

聚合级异戊二烯: 购自上海麦克林生化科技有限公司; 正丁基锂、甲醇: 分析纯, 购自上海阿拉丁生化科技有限公司; 正己烷、四氢呋喃(THF)、无水

乙醇: 为分析纯, 由天津富宇精细化工有限公司提供; 天然橡胶: 牌号 3L, 购自临沂旭鸿化工有限公司; 炭黑 N330: 卡博特公司产品; 氧化锌、硬脂酸、硫黄及促进剂: 市售产品。

开炼机: X(S)K-160, 上海双翼橡塑机械有限公司; 橡胶加工分析仪: RPA2000, 美国阿尔法科技有限公司; 电子拉力试验机: GT-TOS-2000, 中国台湾高铁检测仪器有限公司。

## 1.2 样品的制备

**1.2.1 液体聚异戊二烯的合成:** 由于阴离子聚合反应条件的特殊性, 整个反应体系须去氧去水除杂控制。参与聚合反应的试剂、容器均需进行前处理。异戊二烯在氢化钙的存在下, 回流蒸馏, 最终将其存放在充满高纯氮气并盛有一定量 5A 分子筛的储存瓶中。THF 在以金属钠条为干燥剂, 二苯甲酮为显色剂的条件下进行回流, 当溶液呈现蓝紫色, 蒸馏出  $(66 \pm 1)^\circ\text{C}$  的馏分, 在高纯氮气的保护下导入盛有 5A 分子筛的储存瓶中。正己烷在高纯氮气的保

护下导入装有 5A 分子筛的细口瓶中, 7 d 之后方可使用。聚合瓶需要在  $450^\circ\text{C}$  烘烤 2 h, 之后进行 3 次“抽真空-高温烘烤-充氮气-冷却至室温”的重复操作, 以去除聚合瓶中微量水汽及其他杂质。

将上述精制后的正己烷、异戊二烯依次导入聚合瓶中, 配制单体质量分数 20 % 的混合物, 根据目标相对分子质量和预测的反应体系杂质含量计算消耗正丁基锂的相对分子质量, 加入相应量的正丁基锂溶液。在不同的 THF 用量, 不同的温度条件下进行反应 4 h。反应末期, 向聚合瓶中加入 2 mL 甲醇终止反应, 并在聚合液中加入乙醇絮凝出 LIR, 之后将聚合产物再次溶解在正己烷中, 重复“絮凝-溶解”操作 3 次。最终将聚合物放置在  $50^\circ\text{C}$  的真空烘箱中烘干至恒量。

**1.2.2 NR/LIR 硫化胶的制备:** 混炼的基本配方如 Tab.1 所示。首先将天然橡胶进行塑炼, 在双辊开炼机上依次加入氧化锌、硬脂酸, 防老剂, 炭黑 N330 及不同 3,4-结构含量的 LIR (Tab.2), 混炼 3 分钟后,

**Tab. 1 Compositions of NR compounds**

Materials	Plasticizer				
	Aromatic oil	LIR-1	LIR-2	LIR-3	LIR-4
NR	100	100	100	100	60
N330	50	50	50	50	50
ZnO	5	5	5	5	5
SA	2	2	2	2	2
Antioxidant RD	1	1	1	1	1
Antioxidant 4020	1	1	1	1	1
plasticizer	5	5	5	5	5
S	2	2	2	2	2
Accelerator CZ	1	1	1	1	1
Accelerator DM	1	1	1	1	1
total	168	168	168	168	168

**Tab. 2 Microstructure parameters of LIR**

Entry	LIR-1	LIR-2	LIR-3	LIR-4
$M_n$	24000	23600	25800	28500
$M_w$	31000	35700	31300	40100
$M_w/M_n$	1.29	1.51	1.21	1.41
3,4-structure/%	6.94	28.47	50.43	72.90
1,4-structure/%	93.06	71.04	46.08	9.79
1,2-structure/%	0	0.49	3.49	17.31

加入硫黄及促进剂 CZ、DM, 左右各割胶 3 次, 之后薄通打三角包 6 次, 待其混炼均匀后, 将辊距调节至 2 mm 下片。根据硫化特性的数据, 在 150 °C,  $t_{90}$  及 10 MPa 的硫化条件下进行硫化。

### 1.3 测试与表征

**1.3.1 红外光谱分析:** 采用德国布鲁克公司生产的 VERTEX70 傅里叶变换红外光谱仪, 扫描范围 400~4000  $\text{cm}^{-1}$ , 扫描分辨率为 4  $\text{cm}^{-1}$ , 扫描次数为 32 次。

**1.3.2 核磁共振氢谱分析:** 由德国布鲁克公司的 AVANCE 500MHz 核磁共振波谱分析仪, 以 TMS 为内标峰, 氘代氯仿为溶剂, 根据特征峰的出峰面积定量计算所合成 LIR 的 3,4-结构含量。

**1.3.3 差示扫描量热分析:** 采用瑞士梅特勒-托利多 JC-X003 型差示扫描量热仪 (DSC), 温度范围从 -100 ~ 100 °C, 升温速率为 10 °C/min。

**1.3.4 热稳定性分析:** 采用瑞士梅特勒-托利多 TC-X004 热重分析仪, 其测试条件为从室温升至 600 °C, 升温速率为 10 °C/min。

**1.3.5 NR/LIR 的动态力学热分析:** 采用德国 NETSCH GABO 公司生产的动态力学热分析仪 (DMTS500) 对各类硫化胶进行温度扫描, 其测定模式为拉伸模式, 温度范围为 -90~120 °C, 升温速率为 3 °C/min, 测试频率为 10 Hz。

**1.3.6 NR/LIR 的力学性能测试:** 根据 GB/T 528-2009 硫化橡胶或热塑性橡胶拉伸应力应变性能的测定标准方法对硫化胶进行测试。采用中国台湾高铁公司的 GT-TCS-2000 电子拉力测试机, 样品条为 2 号裁刀所裁, 拉伸速率为 500 mm/min。

## 2 结果与讨论

### 2.1 LIR 的微观构型

Fig.1(A) 为 LIR 的红外光谱图。其中 LIR 在波数 2960  $\text{cm}^{-1}$ , 2922  $\text{cm}^{-1}$  和 2852  $\text{cm}^{-1}$  的吸收峰分别为甲基、亚甲基的伸缩振动峰, 1663  $\text{cm}^{-1}$  为双键的吸收峰, 其中 837  $\text{cm}^{-1}$  左右的吸收峰为 1,4-结构 ( $-\text{C}=\text{CH}-$ ) 的面外变形特征峰。波数在 890  $\text{cm}^{-1}$  及 909  $\text{cm}^{-1}$  附近分别为亚乙烯基的面外弯曲和乙烯基的面外弯曲, 属 3,4-结构及 1,2-结构的特征吸收峰<sup>[13]</sup>, 由此可定性判定 LIR 的微观结构。

LIR 中微观结构的定量分析需结合  $^1\text{H-NMR}$  数据。Fig.1(B) 中化学位移值  $\delta$  5.6~5.8 处的吸收峰为 LIR 中 1,2-结构的 ( $-\text{CH}=\text{}$ ) 质子吸收峰;  $\delta$  4.85~5.15 处的吸收峰为 LIR 中 1,4-结构 ( $-\text{CH}=\text{}$ ) 及 1,2-结构 ( $=\text{CH}_2$ ) 的质子吸收峰;  $\delta$  4.25~4.85 处的吸收峰为 LIR 中 3,4-结构 ( $=\text{CH}_2$ ) 的质子吸收峰。经归一化处理, 根据式(1)可以计算得到 LIR 各种微观结构的含量<sup>[14]</sup>。

$$\begin{aligned} \text{PI}-1,2 &= S_1 \\ 2\text{PI}-1,2 + \text{PI}-1,4 &= S_2 \\ 2\text{PI}-3,4 &= S_3 \\ 1,2-\% &= 2S_1/(2S_2-2S_1+S_3) \\ 1,4-\% &= (2S_2-4S_1)/(2S_2-2S_1+S_3) \\ 3,4-\% &= S_3/(2S_2-2S_1+S_3) \end{aligned} \quad (1)$$

式中:  $S_1$ — $\delta$  5.6~5.8 处的峰面积;  $S_2$ — $\delta$  4.85~5.15 处的峰面积;  $S_3$ — $\delta$  4.25~4.85 处的峰面积。

### 2.2 聚合温度对 LIR 微观构型的影响

设计聚异戊二烯  $M_n=5 \times 10^4$ , 单体质量分数 20%,  $R=[\text{THF}]/[\text{Li}]=86.4$  的条件下, 分别在 20 °C,

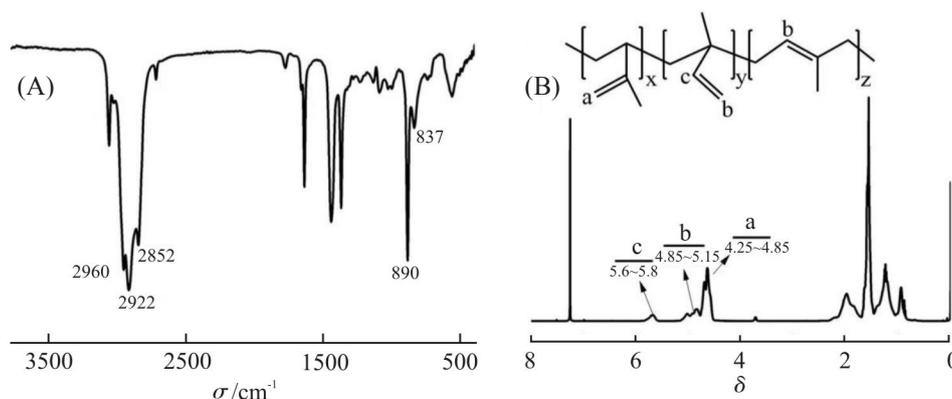
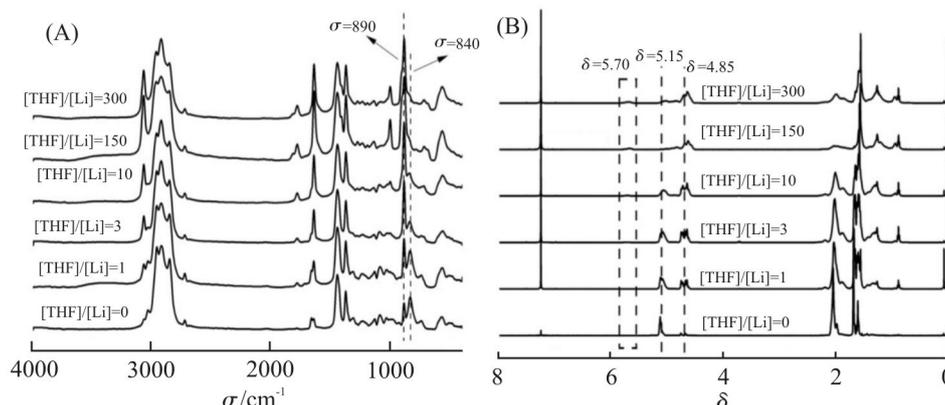


Fig.1 (A) FT-IR and (B)  $^1\text{H-NMR}$  spectra of LIR

**Tab. 3 Microstructure content of LIR at different polymerization temperature**

Entry	$T/^\circ\text{C}$	3,4- /%	1,4- /%	1,2- /%
1#	20	71.13	18.88	10
2#	40	66.03	24.84	9.13
3#	60	65.14	24.19	6.18


**Fig.2 (A) FT-IR and (B)  $^1\text{H-NMR}$  spectra of LIR with various  $R([\text{THF}]/[\text{Li}])$  values**

40  $^\circ\text{C}$  及 60  $^\circ\text{C}$  发生聚合反应。考察聚合反应温度对聚合物微观结构的影响。

按式(1)计算得到聚合产物的微观结构含量,如 Tab.3 所示。由结果可知,聚合反应温度对聚异戊二烯的微观结构存在一定的影响。在实验条件一致的情况下,在极性溶剂中,温度越低,LIR 中 3,4-结构含量越高。这是由于活性端与 THF 之间的络合过程是放热反应,温度越低越有利于络合体的形成,聚合产物 3,4-结构含量则越高<sup>[15]</sup>。

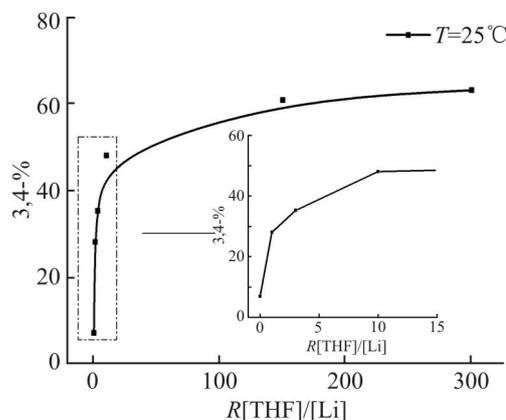
### 2.3 THF 用量对 LIR 微观构型的影响

在聚合反应温度 25  $^\circ\text{C}$  的条件下,考察  $R$  值分别在 0, 1, 3, 10, 150 及 300 时,LIR 中 3,4-结构含量的变化情况。Fig.2 为不同  $R$  值制备的 LIR 的红外光谱图及核磁共振氢谱图。由 Fig.2(A) 可知,在 890  $\text{cm}^{-1}$  处的吸收峰,随着  $R$  值的增加峰面积逐渐增大,在 840  $\text{cm}^{-1}$  处的吸收峰随着  $R$  值的增加峰面积逐渐减小。

根据 Fig.2(B),各处吸收峰的面积按式(1)可计算得到各样品的微观结构含量,结果如 Tab.4 所列。说明 THF 的用量对调节 LIR 的微观结构具有显著效果。当  $R < 10$  时,随着其比值的增大,LIR 中 3,4-结构含量急剧增加,而当  $R > 10$  时,随着  $R$  值的增大,LIR 中 3,4-结构含量增加的速率变缓,THF 对 LIR 中 3,4-结构含量的调节能力逐渐趋于稳定。

THF 作为一种极性溶剂在聚合反应中通过改变

阴离子反应活性中心的结构来调节聚异戊二烯的微观结构。金关泰等<sup>[16]</sup>提出在非极性溶剂中活性链末端以  $\sigma$ -烯丙基型活性中心为主,而在极性溶剂中转换为  $\pi$ -烯丙基型活性中心,这 2 种结构在极性溶剂作用下处于热力学平衡状态, $\sigma$ -烯丙基型在链的增长过程中主要形成 1,4-加成产物, $\pi$ -烯丙基型在链的增长过程中主要形成 3,4-加成产物。另有研究者认为,溶剂的极性强弱与浓度影响活性中心离子对的紧密程度,具有供电中心的 THF 能够与反离子相互作用,五元环状的 THF 分子会占据单体插入正负离子对之间的空间,因此异戊二烯会以对离子对之间的距离要求较低的 3,4-结构的方式插入到离子对之间,链增长反应形成 3,4-结构<sup>[17,18]</sup>。


**Fig.3 3,4-Structure content curves of LIR with various  $R([\text{THF}]/[\text{Li}])$  values**

Tab. 4 Microstructure content of LIR with various R([THF]/[Li]) values

Entry	R([THF]/[Li])	3,4- /%	1,4- /%	1,2- /%
4#	0	6.98	93.02	0
5#	1	28.06	71.94	0
6#	3	35.25	63.27	1.48
7#	10	48.1	48.25	3.64
8#	150	60.94	25.31	13.76
9#	300	63.21	24.24	12.55

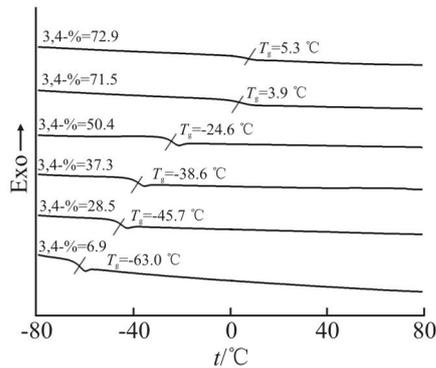


Fig.4 DSC curves of LIR with various 3,4-structure contents

#### 2.4 微观构型对 LIR 玻璃化转变温度的影响

Fig.4 为 3,4- 结构含量不同的 LIR 的 DSC 曲线。可以发现,随着 LIR 中 3,4- 结构含量的增加,其玻璃化转变温度( $T_g$ )逐渐上升。从 LIR 链的微观结构出发,LIR 中 3,4- 结构含量越高,分子链侧基上的异丙烯基团越多,对于分子单键内旋转的阻碍较大,分子链柔顺性下降, $T_g$ 随之上升。

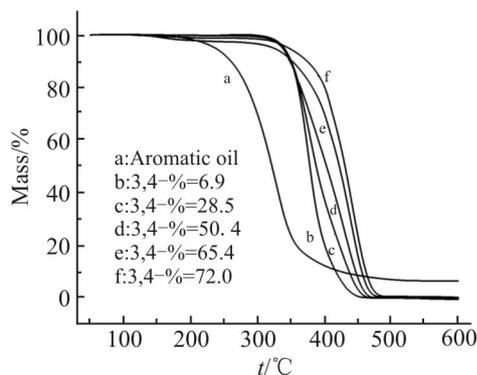


Fig.5 TGA curves of various plasticizers

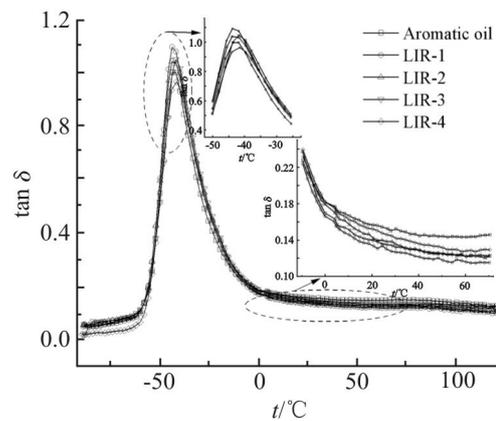
#### 2.5 微观构型对 LIR 的热稳定性影响

Fig.5 为 3,4- 结构含量不同的 LIR 及芳烃油的热失重曲线图。发现反应型增塑剂 LIR 的分解温度要显著高于物理型增塑剂芳烃油,并且随着 3,4- 结构含量的增加,LIR 的热分解温度逐渐上升。原因是,3,4- 结构含量越高,分子链结构更为紧凑,排列得更

加整齐、紧密,需要消耗更多的能量才能迫使高 3,4- 结构含量 LIR 的分子链分解。

#### 2.6 LIR 的微观构型对硫化胶动态力学性能的影响

Fig.6 是在天然橡胶中填充不同 3,4- 结构含量的 LIR 的温度扫描图。发现随着 LIR 中 3,4- 结构含量的增加,NR/LIR 复合材料  $\tan\delta$  峰值所对应的温度有向高温移动的趋势。在 NR/LIR 复合材料中,LIR 与 NR 共交联,成为交联网络中的一部分,因此 NR/LIR 复合材料中 LIR 的 3,4- 结构含量越高,玻璃化转变温度越高,在玻璃化转变区需要更多、更大的能量来促进链段的运动。

Fig.6  $\tan\delta$  of vulcanized NR composites filled with different plasticizers as a function of temperature

0 °C 时的  $\tan\delta$  值能反映橡胶的抗湿滑性,影响汽车的操纵性及安全性。从 Fig.6 发现,随着 3,4- 结构含量的增加,复合材料硫化胶在 0 °C 时的  $\tan\delta$  值逐渐增加,抗湿滑性能与 NR/芳烃油复合材料的相当。60 °C 时的  $\tan\delta$  值在一定程度上反映了硫化胶的滚动阻力,其值越小,滚动阻力越低,从 Fig.6 可知,添加 LIR 的复合材料在 60 °C 时的  $\tan\delta$  值明显低于填充芳烃油的。这可能是由于在高弹区 LIR 能够与 NR 形成交联网络,分子链的链段较柔顺,形变过

**Tab. 5 Physical and mechanical properties of vulcanized NR composites filled with different plasticizers**

Entry	Shore A hardness	Tensile strength /MPa	Modulus at 100% /MPa	Modulus at 200% /MPa	Modulus at 300% /MPa	Elongation at break /%
Aromatic oil	66	25.5	3.4	8.3	14.5	478
LIR-1	65	27.9	3.8	10.1	17.6	455
LIR-2	65	27.9	3.4	9.0	16.0	479
LIR-3	65	27.8	3.4	9.0	16.0	475
LIR-4	65	27.5	3.5	8.9	15.5	501

程滞后损失较低,使得  $\tan\delta$  值更低。而芳烃油属于物理型增塑剂,添加到 NR 中增大了分子链间的距离,使得橡胶形变过程中滞后损失较高,  $\tan\delta$  值较高。因此, NR/LIR 的动态力学性能优于 NR/芳烃油,并且高 3,4-结构的 LIR 对改善复合材料的抗湿滑性能有利,高顺 1,4-结构的 LIR 对改善复合材料的滚动阻力有利。

### 2.7 LIR 的微观构型对硫化胶物理力学性能的影响

Tab.5 为复合材料硫化胶的物理力学性能。由结果可知,填充 LIR 的天然橡胶,其 200%定伸应力、300%定伸应力及拉伸强度均要比填充芳烃油的硫化胶高。这说明 LIR 与 NR 发生了共交联,成为交联网络的一部分,提升了整个体系的交联程度;芳烃油填充到 NR 中,仅仅起到物理增塑的作用,增大了分子链之间的距离,降低了大分子间的相互作用,使大分子链更易断裂,影响复合材料的力学强度。

比较不同微观结构含量的 LIR 填充的复合材料的力学性能,可以看出 LIR 的微观构型对其复合材料硫化胶的拉伸强度影响不大,而定伸应力随着 3,4-结构含量的增加逐渐下降,硫化胶的断裂伸长率随着 3,4-结构含量的增加而上升。这可能是由于在相对分子质量相近的情况下,高 3,4-结构的 LIR 比高 1,4-结构的 LIR 的分子链短,同时与 NR 的相容性也较高 1,4-结构的 LIR 的差,导致其复合材料的交联网络结构存在差异性,这种差异对复合材料应力应变行为的影响还有待进一步深入探讨。

## 3 结论

(1)采用阴离子溶液聚合方法制备 LIR 时,反应温度越低,产物 LIR 中 3,4-结构含量越高。结构调节剂的用量  $R([\text{THF}]/[\text{Li}]) < 10$  时,对聚合物产物 LIR 的 3,4-结构的调节能力强,当  $R([\text{THF}]/[\text{Li}]) > 10$  后,THF 对产物 3,4-结构含量的影响逐渐趋于平稳。

(2)LIR 的微观构型对其  $T_g$  和热稳定性影响

显著。随着 3,4-结构含量的增加和 LIR 的  $T_g$  升高,热分解温度增高。

(3)与传统增塑剂芳烃油相比,LIR 能够改善 NR 复合材料的拉伸性能和动态力学性能,并且高 3,4-结构的 LIR 对改善复合材料的抗湿滑性能有利,高顺 1,4-结构的 LIR 对改善复合材料的滚动阻力有利,因此,LIR 能较好地替代芳烃油,应用于绿色环保橡胶制品。

### 参考文献:

- [1] Xu H S, Fan T, Ye N, *et al.* Plasticization effect of bio-based plasticizers from soybean oil for tire tread rubber[J]. *Polymers*, 2020, 12: 623.
- [2] Song S H. The effect of palm oil-based hybrid oils as green multifunctional oils on the properties of elastomer composites [J]. *Polymers*, 2018, 10: 1045.
- [3] Lee D, Song S H. Investigation of epoxidized palm oils as green processing aids and activators in rubber composites[J]. *International Journal of Polymer Science*, 2019, 42: 1-7.
- [4] Hassan A A, Formela K, Wang S. Enhanced interfacial and mechanical performance of styrene- butadiene rubber/silica composites compatibilized by soybean oil derived silanized plasticization[J]. *Composites Science and Technology*, 2020, 197: 108271.
- [5] Ashrafi M, Fakhraian H, Dehnavi M A. Synthesis, characterization and properties of nitropolybutadiene as energetic plasticizer for NHTPB binder[J]. *Propellants Explosives Pyrotechnics*, 2017, 42: 269-275.
- [6] Geiss O, Senaldi C, Bianchi I, *et al.* A fast and selective method for the determination of 8 carcinogenic polycyclic aromatic hydrocarbons in rubber and plastic materials[J]. *Journal of Chromatography A*, 2018, 1566: 13-22.
- [7] Wang C, Zhang Y. Effects of liquid polyisoprene and magnesium oxide on the mechanical properties of styrene-butadiene rubber/carbon nanotubes composite[J]. *Polymer Composites*, 2018, 39: E765-E771.
- [8] Wei X F, Linde E, Hedenqvist M S. Plasticiser loss from plastic or rubber products through diffusion and evaporation[J]. *Materials Degradation*, 2019, 3: 18.

- [9] Ren Y, Zhao S, Li Q, *et al.* Influence of liquid isoprene on rheological behavior and mechanical properties of polyisoprene rubber[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2015, 132: 41485.
- [10] Wang Z, Wen Z, Li X, *et al.* Synthesis of cis-1,4-polyisoprene with Al- Ti catalysts modified by different electron donor reagent[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2016, 133: 44357.
- [11] Pan Y, Li W Q, Wei N N, *et al.* Anilido-oxazoline-ligated rare-earth metal complexes: synthesis, characterization and highly cis- 1,4- selective polymerization of isoprene[J]. *Dalton Transactions*, 2019, 48: 3583-3592.
- [12] Gurina G A, Kissel A A, Lyubov D M, *et al.* Bis(alkyl) scandium and yttrium complexes coordinated by an amidopyridinate ligand: synthesis, characterization and catalytic performance in isoprene polymerization, hydroelementation and carbon dioxide hydrosilylation[J]. *Dalton Transactions*, 2020, 49: 638-650.
- [13] Ricci G, Leone G, Boglia A, *et al.* Cis-1,4-alt-3,4 polyisoprene: synthesis and characterization[J]. *Macromolecules*, 2009, 42: 9263-9267.
- [14] 王足远, 卜少华, 关敏, 等. <sup>1</sup>H-NMR 谱表征聚异戊二烯和聚间戊二烯及异戊二烯间戊二烯共聚物的微观结构[J]. *化学分析计量*, 2013, 22(3): 40-43.
- Wang Z Y, Bu S H, Guan M, *et al.* Characterization of the microstructure of polyisoprene and polypentadiene and isoprene and pentadiene copolymer using <sup>1</sup>H - NMR spectrum [J]. *Chemical Analysis and Meterage*, 2013, 22(3): 40-43.
- [15] 魏强邦. 异戊二烯阴离子聚合的研究[D]. 大连: 大连理工大学, 2000.
- Wei B Q. Study on anionic polymerization of isoprene[D]. Dalian: Dalian University of Technology, 2000.
- [16] 程珏, 何辰凤, 金关泰. 异戊二烯阴离子聚合机理的研究[J]. *弹性体*, 1998(2): 14-18.
- Cheng J, He C F, Jin G T. Study on mechanism of anionic polymerization of isoprene[J]. *China Elastomerics*, 1998(2): 14-18.
- [17] 张晋玉. 阴离子聚合理论新见解应用于聚异戊二烯结构控制的研究[D]. 上海: 华东理工大学, 2012.
- Zhang J Y. Study on the application of new explanation of anionic polymerization theory to the structure control of polyisoprene[D]. Shanghai: East China University of Science and Technology, 2012.
- [18] 郑安呐, 郑云龙, 管涌, 等. 苯乙烯阴离子高温本体聚合引发机理的新发现(二)[J]. *功能高分子学报*, 2011, 24(2): 116-124.
- Zhen A N, Zhen Y L, Guan Y, *et al.* New insight in initiating mechanism of anionic bulk-polymerization of styrene at high temperature (2)[J]. *Journal of Functional Polymers*, 2011, 24 (2): 116-124.

## Synthesis and Performance of Low Molecular Weight Polyisoprene with Different Microstructure

Zhixuan Yan<sup>1,2</sup>, Xiaojuan Zhang<sup>1,2,3</sup>, Jinlei Qu<sup>1</sup>, Yongliang Gao<sup>4</sup>, Jiwen Liu<sup>2</sup>, Lishui Sun<sup>1</sup>, Lixia He<sup>1</sup>

(1. *Engineering Research Center for High Performance Polymers and Molding Technology Ministry of Education, Qingdao 266042, China*; 2. *College of Polymer Science and Engineering, Qingdao University of Science and Technology, Qingdao 266042, China*; 3. *Yellow River Delta JingBo Research Institute of Chemical Indusny Co Ltd, Binzhou 256500, China*; 4. *An Army Representative Office, Qingdao 266042, China*)

**ABSTRACT:** Low molecular weight polyisoprene (LIR) with different microstructure were prepared by anionic polymerization and applied to natural rubber (NR) reinforced with carbon black. In order to explore the effect of polymerization reaction temperature and tetrahydrofuran (THF) on the microstructure of polyisoprene. The results of FT-IR and <sup>1</sup>H-NMR show that the lower the reaction temperature and the more the THF content, the higher the content of 3,4- structure of polyisoprene. In particularly, THF has a significant effect on the microstructure of polyisoprene. The DSC and TGA analysis show that the glass transition temperature and thermal decomposition temperature of LIR increase with the increase of the 3,4 structure content of LIR. The LIR with different microstructure was applied to the formulation of natural rubber (NR) reinforced with carbon black. The influence of the microstructure of LIR on the properties of vulcanized rubber was compared. The results show that, compared with aromatic oils, LIR can improve the tensile properties and dynamic mechanical properties of vulcanizates, and LIR with high 3, 4-structure is beneficial to improve the wet slip resistance of composites and LIR with high 1, 4-structure is beneficial to improve the rolling resistance of composites.

**Keywords:** liquid polyisoprene; microstructure; plasticizer; natural rubber